

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-124538**

(43)Date of publication of application : **13.05.1997**

---

(51)Int.CI. **C07C 47/544**  
**B01J 31/02**  
**C07C 45/43**  
**// C07B 61/00**

---

(21)Application number : **07-285016** (71)Applicant : **TOSOH CORP**

(22)Date of filing : **01.11.1995** (72)Inventor : **YAMAMOTO**  
**TOSHIHIDE**  
**MORI YOSHIHIKO**  
**KOIE YASUYUKI**

---

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC DIALDEHYDE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject compound with high productivity and economically under mild conditions in a simple operation by hydrolyzing an  $\alpha,\alpha,\alpha'\alpha'$ - tetrahalogenoxylene by a specific method.

**SOLUTION:** An  $\alpha,\alpha,\alpha'\alpha'$ -tetrahalogenoxylene is hydrolyzed at normal pressures by using (A) an alkaline metal salt or alkaline earth metal salt as a neutralizer in the presence of (B) a phase-transfer catalyst (preferably tetrabutylammonium bromide or benzyltriethylammonium chloride) and (C) a solvent composed of water-soluble alcohol-based or ether-based solvent (e.g. ethylene glycol, diglyme, etc.) of a boiling point ranging from 120 to 250°C. As the neutralizer A, calcium carbonate is preferable. In this case it is recommended to add the calcium carbonate in stoichiometric quantity of 1-1.2 times as much as the quantity of the formed hydrogen halide.

Furthermore, it is preferable to use, based on the starting material, component B at 10-25mol% and component C at 0.1-0.5 times in weight.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **30.09.2002**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124538

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 序内整理番号  | F I           | 技術表示箇所  |
|--------------------------|-------|---------|---------------|---------|
| C 07 C 47/544            |       | 9049-4H | C 07 C 47/544 |         |
| B 01 J 31/02             | 1 0 2 |         | B 01 J 31/02  | 1 0 2 X |
| C 07 C 45/43             |       |         | C 07 C 45/43  |         |
| // C 07 B 61/00          | 3 0 0 |         | C 07 B 61/00  | 3 0 0   |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

|          |                 |         |  |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-285016     | (71)出願人 | 000003300<br>東ソー株式会社<br>山口県新南陽市開成町4560番地 |
| (22)出願日  | 平成7年(1995)11月1日 | (72)発明者 | 山本 敏秀<br>三重県四日市市別名3-5-1                  |

(54)【発明の名称】 芳香族ジアルデヒド類の製造方法

(57)【要約】

【課題】 穏和な条件で簡便な操作により、高生産性かつ経済性の高い芳香族ジアルデヒド類の製造方法を提供する。

【解決手段】  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を、常圧下中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を用い相間移動触媒及び添加溶媒として沸点120°C~250°Cを有する水溶性のアルコール系溶媒又はエーテル系溶媒の共存下で加水分解する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を加水分解して対応する芳香族ジアルデヒド類を製造するに当たり、該加水分解反応を、常圧下中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を用い相間移動触媒及び添加溶媒として沸点120℃～250℃を有する水溶性のアルコール系溶媒又はエーテル系溶媒の共存下で実施することを特徴とする芳香族ジアルデヒド類の製造方法。

【請求項2】 添加溶媒が、二価アルコール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピオングリコールモノアルキルエーテル類及びグライム類からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 添加溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジグライム及びトリグライムからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は芳香族ジアルデヒド類の製造方法に関する。

【0002】 芳香族ジアルデヒド類は、各種ポリマー、染料、医農薬原料として幅広く利用される有用な化合物である。

【0003】

【従来の技術】 芳香族ジアルデヒド類の製造方法としては、多くの方法が報告されている。例えば、キシレン類の側鎖を直接酸化する方法、芳香族ジカルボン酸ジクロリドを還元する方法、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を加水分解する方法等が知られている。

【0004】 しかし、キシレン類を直接酸化する方法は、収率が低いことが知られている。また、芳香族ジカルボン酸ジクロリドを還元する方法では、原料となる芳香族ジカルボン酸ジクロリドが高価であるため経済的に不利である。

【0005】 一方、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を加水分解する方法は、古くから知られており、対応する芳香族ジアルデヒド類が高い収率で得られることが知られている。例えば、Organic Synthesis Coll. IV 807 (1963) では、エタノール存在下、藤酸カリウムを用いて加水分解する方法が報告されている。また、特開昭54-95532号公報には生産性を向上するため、相間移動触媒、カルボン酸塩及び有機塩基を用いて反応を行い、比較的高い収率で芳香族ジアルデヒド類を得ている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、Organic Synthesis Coll. IV 807に記載の方法では、穏和な条件下で反応が行えるものの、高価な藤酸カリウムを用いていること、反応時間が長いこと及び多量のエタノール水溶液を用いるため芳香族ジアルデヒド類の生産性が極めて低いこと等から経済的に不利である。また、特開昭54-95532号公報に記載の方法では、高価なカルボン酸塩を多量に使用しなければならず経済的に不利である。

【0007】 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、穏和な条件で簡便な操作により、高生産性かつ経済性の高い芳香族ジアルデヒド類の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、芳香族ジアルデヒド類の製造方法について鋭意検討を行った結果、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を、常圧下、中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を用い、相間移動触媒及び添加溶媒として沸点120℃～250℃を有する水溶性のアルコール系溶媒又はエーテル系溶媒の共存下で加水分解することにより、穏和な条件下に経済性良く簡便に対応する芳香族ジアルデヒド類を製造できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち本発明は、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類を加水分解して対応する芳香族ジアルデヒド類を製造するに当たり、該加水分解反応を常圧下中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を用い相間移動触媒及び添加溶媒として沸点120℃～250℃を有する水溶性のアルコール系又はエーテル系溶媒の共存下で実施することを特徴とする芳香族ジアルデヒド類の製造方法である。

【0010】 以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】 本発明の方法において $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類は骨格構造にo-, m-, p-キシレンを持ち、キシレンの2つのメチル基に各々2つのハロゲンが結合した化合物を意味する。また、場合によってはベンゼン核に置換基を有していても良い。ハロゲンは通常塩素又は臭素が用いられる。これら $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類は、公知の技術によって製造される。例えば、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラプロモ-o-キシレンは、o-キシレンを加熱条件下に臭素化する方法、又は紫外光照射下で臭素化する方法によって製造される。

【0012】 このようにして得られた $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  -テトラハロゲノキシレン類は塩化メチレン又はトルエン及びヘキサンの混合溶媒により再結晶を行った後使用してもよいし、未精製のまま使用しても差し支えない。

【0013】 本発明で実施される加水分解反応に使用さ

れる水量は、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラハロゲノキシレン類に対して重量比で1~3であり、これより水量が少ないと反応は途中で停止し、長時間反応を継続しても十分な収率が得られない場合がある。一方、過剰な水量の使用は反応速度を向上させるものの、単位容積当たりの芳香族ジアルデヒド類の生成量が小さくなり、生産性の低下を招く場合がある。

【0014】加水分解に使用される水の添加方法は特に制限はない。例えば、反応開始から全量を系内に導入しても、又は一部を反応開始後に分けて添加しても良い。

【0015】本反応に使用される添加溶媒は、120°C~250°Cの沸点を有する水溶性のアルコール系溶媒又はエーテル系溶媒であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブロキシエタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレンモノアルキルエーテル類、ジグライム、トリグライム等のグライム類を挙げることができる。

【0016】上記の添加溶媒は、単独で使用してもよいし、混合して使用してもよい。

【0017】添加溶媒の沸点が120°Cよりも低い場合には、反応温度が低くなるため添加率が悪化し収率が低下する。また、添加溶媒の沸点が250°Cよりも高い場合には、溶媒回収に長時間を要するばかりでなく、目的とするジアルデヒド類との分離が困難となる。

【0018】本反応に使用される溶媒の添加量は、原料の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラハロゲノキシレン類に対して0.1~1.0重量倍であり、好ましくは0.1~0.5重量倍である。

【0019】溶媒の添加方法は特に制限はなく、例えば反応開始から全量を系内に導入しても良いし、又は一部を反応開始後に分けて添加しても良い。

【0020】溶媒の使用量が少い場合は、反応温度に達した時点で突沸を起こして反応の継続が困難となる。また、溶媒を過剰に使用する場合は、反応に影響はないが経済的に不利となるばかりではなく、溶媒の回収等に必要以上の時間を要し、効率的ではない。

【0021】本反応に使用される相間移動触媒は、主としてオニウム塩であり、これらのうち特に4級アンモニウム塩と4級ホスフォニウム塩が好ましく使用される。具体的には、例えば4級アンモニウム塩としては、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化n-オクチルトリメチルアンモニウム、臭化n-オクチルトリメチルアンモニウム及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等が例示できる。また、4級ホスフォニウム塩としては、塩化テトラn-ブチルホスホニウム、塩化エチルトリオクチルホスホニウム及び臭化エチルトリオクチルホスホニウムが好適に使用される。

これらの中でも臭化テトラブチルアンモニウム及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウムが特に好適に使用される。

【0022】相間移動触媒の添加量は原料の $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラハロゲノキシレン類に対して5~30モル%であり、好ましくは10~25モル%である。相間移動触媒が少ないと反応速度が低下し、反応に要する時間が長くなり効率的に不利である。また、相間移動触媒量を必要以上に過剰使用する場合は、経済的に不利となるだけである。

【0023】加水分解により生成するハロゲン化水素は装置を腐食させる原因であり、また、環境にも悪影響を及ぼすため中和することが必要である。本反応では中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好適に使用される。

【0024】中和剤として使用するアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は無機塩で、ナトリウム、カリウムの炭酸塩、炭酸水素塩、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等が例として挙げられる。

【0025】中和剤の添加量は、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラハロゲノキシレン類から生成するハロゲン化水素の相当分でよいが過剰に添加してもよい。例えば炭酸カルシウムを添加する場合は、生成するハロゲン化水素の相当分に対して1.0~1.2倍添加することが好ましい。

【0026】添加する方法に特に制限はないが、炭酸ナトリウムのような水溶性弱塩基性塩では反応中に系内に少量ずつ添加する方法が可能であり、炭酸カルシウムのように難溶性中性塩では反応開始時から系内に必要量を添加して使用することが好ましい。操作性及び経済性の観点から炭酸カルシウムを中和剤として使用することが好ましい。

【0027】本加水分解反応は常圧下で実施される。したがって、反応温度は添加する極性溶媒により若干の違いが生じるが、通常95°C~100°Cの範囲で実施される。

【0028】反応は、解放系でも実施可能であるが、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で実施することが望ましい。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特殊な高圧設備等を用いず、穏和な条件下で安価な原料から経済的に芳香族ジアルデヒド類を製造することが可能となる。

【0030】

【実施例】本発明を以下に実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

【0031】実施例1

攪拌器、温度計及び冷却管を付した100m1の4ツロフラスコに原料として $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブチ

モー-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、n-ブトキシエタノール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 96°C であった。

【0032】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 80. 1% で、オルトフタルアルデヒドの収率は 76. 6 モル% であった。

#### 【0033】実施例 2

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、n-ブトキシエタノール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-オクチルジメチルアンモニウムプロミド 2. 1 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 96°C であった。

【0034】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 85. 7% で、オルトフタルアルデヒドの収率は 82. 2 モル% であった。

#### 【0035】実施例 3

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、エチレングリコール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 97°C であった。

【0036】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 85. 1% で、オルトフタルアルデヒドの収率は 78. 3 モル% であった。

#### 【0037】実施例 4

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、ジグライム 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 97°C であった。

【0038】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 83. 1% で、オルトフタルアルデヒドの収率は 79. 1 モル% であった。

#### 【0039】実施例 5

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに臭素化反応液 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモキシレン 156 g 含有) をトルエン溶液として 206 g、蒸留水 400 g、n-ブトキシエタノール 39. 1 g、炭酸カルシウム 94 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 23. 9 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 130°C に昇温し、共沸によりトルエンを系外に除去した。この時、蒸留水が 86 g 系外に留去された。トルエン除去後の反応混合物液体の温度は 95°C であった。

【0040】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 90. 3% で、オルトフタルアルデヒドの収率は 74. 3 モル% であった。

#### 【0041】実施例 6

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、n-ブトキシエタノール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 96°C であった。

【0042】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 82. 1% で、イソフタルアルデヒドの収率は 79. 6 モル% であった。

#### 【0043】実施例 7

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-p-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、n-ブトキシエタノール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 120°C に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は 96°C であった。

【0044】この状態で 24 時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率 85. 1% で、テレフタルアルデヒドの収率は 80. 5 モル% であった。

#### 【0045】比較例 1

攪拌器、温度計及び冷却管を付した 100 ml の 4 ツロフラスコに原料として  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ-キシレン 21. 1 g、蒸留水 42. 0 g、エタノール 5. 0 g、炭酸カルシウム 11. 0 g 及びテトラ-n-ブチルアンモニウムプロミド 3. 4 g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を 90°C に昇温した。この時、反応混合物

液体の温度は85℃であった。

【0046】この状態で24時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率29.3%で、オルトフタルアルデヒドの収率は26.6モル%であった。

【0047】比較例2

攪拌器、温度計及び冷却管を付した100mlの4ツロフラスコに原料として $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ - o - キシレン 21.1g、蒸留水 42.0g、炭酸カルシウム 11.0g 及びテトラ - n - ブチルアンモニウムプロミド 3.4g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を120℃に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は98℃であった。

【0048】この状態で24時間反応を行った。反応終了後、反応生成物を回収して、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率48.7%で、オル

トフタルアルデヒドの収率は44.0モル%であった。

【0049】比較例3

攪拌器、温度計及び冷却管を付した100mlの4ツロフラスコに原料として $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  - テトラブロモ - o - キシレン 21.1g、蒸留水 42.0g、炭酸カルシウム 11.0g 及びテトラ - n - ブチルアンモニウムプロミド 3.4g を仕込み、攪拌 (350~400 rpm) しながら窒素流通下、オイルバス温度を120℃に昇温した。この時、反応混合物液体の温度は98℃であった。

【0050】この時反応液は激しく突沸を起こし反応の継続は困難であった。しかし、この状態で24時間反応を継続し、反応終了後、反応生成物を回収しガスクロマトグラフィーにより分析を行ったところ、転化率86.6%で、オルトフタルアルデヒドの収率は56.3モル%であった。